

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-002513

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C01B 33/18
C01B 33/152
C03C 1/00
C03C 3/06

(21)Application number : 05-143548

(71)Applicant : KIMMON MFG CO LTD
MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 15.06.1993

(72)Inventor : ONODA HAJIME
OTA HIROSHI
KIMURA KAZUTOMI
UTSUNOMIYA AKIRA
SHIMOYAMA MASARU

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain synthetic quartz glass powder suitable as a raw material for high-purity quartz glass products.

CONSTITUTION: In producing synthetic quartz glass powder by burning silica gel prepared by hydrolysis of a tetraalkoxysilane, burning at least in part of a temperature region in $\geq 1,000^{\circ}\text{C}$ in a burning process is carried out in an atmosphere of $\geq 30\text{vol.}\%$ oxygen concentration.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-2513

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18	E	7202-4G		
33/152	B	7202-4G		
C 0 3 C 1/00				
3/06				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-143548

(22) 出願日 平成5年(1993)6月15日

(71) 出願人 000142425

株式会社金門製作所

東京都板橋区志村1丁目2番3号

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 小野田 元

東京都板橋区志村1丁目2番3号 株式会
社金門製作所内

(72) 発明者 太田 博

東京都板橋区志村1丁目2番3号 株式会
社金門製作所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成石英ガラス粉の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高純度石英ガラス製品の原料として好適な合成石英ガラス粉を得る。

【構成】 テトラアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルを焼成し合成石英ガラス粉を製造するにあたり、焼成工程の1000℃以上における温度帯域の少なくとも一部を酸素濃度30vol%以上の雰囲気下で行なうことを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 テトラアルコキシシランの加水分解により得られたシリカゲルの粉末を焼成し合成石英ガラス粉を製造するにあたり、焼成工程の 1000℃以上における温度帯域の少なくとも一部を酸素濃度 30vol%以上の雰囲気下で行なうことを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体製造分野、特に 1000℃以上の高温領域で使用される超高純度石英ガラス製品の原料として好適な合成石英ガラス粉を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体単結晶製造用のルツボや治具等は、天然石英を粉砕して得た天然石英粉を溶融して製造されていたが、天然石英は良質のものであっても種々の金属不純物を含んでおり、純度の面から十分満足し得るものではなかった。特に、半導体産業の高性能化に伴って要求される高純度単結晶には、金属不純物が混入すると半導体の性能に悪影響を与えるので、金属不純物等の混入が懸念されるようなルツボや治具等を使用することは出来ない。この為、最近では、合成による高純度な石英ガラス粉末が必要になってきている。

【0003】 近年、純度的にすぐれたケイ酸源として、アルコキシシランを原料としたゾル・ゲル法による石英ガラスが紹介されている。例えば、特開昭 62-176928 号公報には、アルコキシシランを酸又はアルカリの存在下、加水分解してゲルを調整し、これを粉砕、乾燥した後、焼成して合成石英ガラス粉を製造する方法が示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ゾル・ゲル法による合成石英ガラス粉の製造では、まず、原料としてアルコキシシランを用い、これを加水分解・縮重合させてウェットゲルとし、副生したアルコールや水を乾燥除去してドライゲルとする。ところが、アルコキシ基の 100%が反応してしまうわけではなく、一部がドライゲル中に結合アルコキシ基として残留している。さらに、反応で副生したアルコールも一部がドライゲル中に残されている。実際、ドライゲル中のカーボン濃度を測定すると 1,000~10,000ppm である。

【0005】 このドライゲルを焼成すると大部分のカーボン分は焼燃除去されるが、一部が未燃カーボンとなってガラス中に閉じこめられ黒色異物となることがある。この黒色異物が合成石英粉の製品中に混入すると、ルツボやインゴットに成形するために溶融した際、CO や CO₂ ガスとなって発泡の原因となる。このためこの黒色異物の発生を抑えるために、ドライゲルの細孔が封孔する前に 400~600℃の温度域で保持し、カーボン

分を除去する等の工夫が行なわれているが、必ずしも十分ではなく、完全に黒色異物の発生を防ぐのは困難である。このようにして得られた泡を含んだ石英ルツボや炉心管等では、高温使用時の寸法安定性や、単結晶引き上げ時に泡が弾けて液面揺動、結晶欠陥となる等の問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記のような不都合のない合成石英ガラス粉末を得るため、鋭意研究を重ねた結果、ゾル・ゲル法による合成石英ガラス粉の製造において、焼成工程の 1000℃以上における温度帯域の少なくとも一部を酸素濃度 30vol%以上の雰囲気下で実施することにより、製造中の黒色異物が少なく、引いては溶融成形時に泡の少ない合成石英ガラス粉を得ることが出来ることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本願発明の要旨は、テトラアルコキシシランの加水分解により得たシリカゲルの粉末を焼成し合成石英粉を製造するにあたり、焼成工程の 1000℃以上における温度帯域の少なくとも一部を酸素濃度 30vol%以上の雰囲気下で行なうことを特徴とする合成石英ガラス粉の製造方法に存する。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の合成石英ガラス粉は、アルコキシシランを加水分解して得られるシリカゲルを乾燥後、焼成して得られるものである。ゾルゲル法によるアルコキシシランの加水分解は、周知の方法にしたがって、アルコキシシランと水を反応させることによって行なわれる。原料として用いられるアルコキシシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の C₁~C₄ の低級アルコキシシラン或いはそのオリゴマーが好ましい。

【0008】 水の使用量は通常、アルコキシシラン中のアルコキシ基の 1 倍当量以上 10 倍当量以下から選択する。この際、必要に応じてアルコール類やエーテル類等の有機溶媒を混合してもよい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が、エーテルとしてはアセトン類が挙げられる。また、触媒として塩酸、酢酸のような酸やアンモニアのようなアルカリを用いてもよい。

【0009】 高純度の合成石英ガラス粉末を得る為使用する原料アルコキシシラン、水、溶媒等使用する物質は、すべて高純度であるのが好適である。加水分解生成物を加熱することによって直ちにゲルを得ることが出来るが、常温で放置しても数時間でゲル化するので、加温の程度を調節することによってゲル化時間を調節することが出来る。得られたゲルは細分化した後乾燥してもよいし、乾燥した後細分化してもよい。乾燥シリカゲル粉末の粒径は、通常 60~900μm、好ましくは 80~800μm である。

【0010】 ゲルの乾燥の程度は、H₂O 含有量で通常、1~10重量%であり、通常、ゲルを真空中或いは

不活性ガス中で100～200℃に加熱することにより行なわれる。上記のようにして製造した乾燥シリカゲル粉末を、以下に述べる焼成条件下で焼成する。すなわち、焼成工程の1000℃以上における温度帯域の少なくとも一部を酸素濃度30vol%以上の雰囲気下で実施する。なお、酸素濃度30vol%以上のガスを導入する時期については、焼成の始め、すなわち室温から、焼成終了まで常にその雰囲気を保っていてもまったくさしつかえない。1000℃以上の温度領域の少なくとも一部において、上記酸素濃度を満たしていることが必要である。このようにして、本発明によりドライゲルが封孔して既に黒色異物が生成してしまった後でも、これを減少させることが出来る。

【0011】1000℃以上の領域において30vol%以上の酸素濃度に保持しておく時間は、少なくとも30分以上、好ましくは、1時間以上である。この時間が、あまり短すぎると効果が小さい。また、酸素濃度30vol%以上に保持する温度帯域は、1000～1400℃が好ましい。1000℃以下で、30vol%以上の酸素濃度雰囲気中で焼成しても、1000℃以上で、通常

の空気雰囲気に戻して焼成を行なうと、効果が見られない。また、1400℃を超えると、粉末同士が焼結して流動性を失い、その後の処理を困難とするので好ましくない。

【0012】このようにして焼成して得られる石英ガラス粉は、きわめて黒色異物の少ないものとなる。この黒色異物の極めて少ない石英ガラス粉を熔融成形すると、非常に泡の少ないインゴットやルツボを製造することが出来る。以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0013】

【実施例】

実施例1

攪拌槽に、テトラメトキシシランとこれに対して5倍当量の水を仕込み、30℃の温度で1時間攪拌し加水分解反応によって均一なゾル溶液を得た。さらに、これを塩化ビニル製のバットに移し、24時間放置してゲル化させた。このゲルを140℃の真空乾燥機を用いて12時間乾燥を行なった後、100～500μmの粒子径に粒度調整を行なった。この乾燥シリカゲル粉末1kgを石英製のフタ付き容器(200mm×200mm×150mm)に仕込み、電気炉内にセットした。この石英容器

のなかに、酸素濃度100vol%のガスを1l/分で導入し、200℃/Hrの速度で1220℃まで昇温し、1220℃で10時間保持した。自然冷却後、この合成石英ガラス粉を取り出し、その中の黒色異物の数を調べたところ、目視的に確認できるものは1個であった。また、この粉末を酸素-水素炎の加熱によるベルヌイ型熔融装置を用いて熔融し、12mmφ×50mmのインゴットを作製し発泡状態を調べたが、泡は皆無であった。

【0014】実施例2

実施例1において、焼成時に導入する酸素濃度を50vol%にして行なった場合の結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、焼成時に導入する酸素濃度を35vol%にして行なった場合の結果を表1に示す。

【0015】比較例1

実施例1と同様の方法で乾燥シリカゲル粉末を作製し、このうち1kgを石英製のフタ付き容器(200mm×200mm×150mm)に仕込み、電気炉内にセットした。この石英容器の中に空気(酸素濃度21vol%)を1l/分で導入し、200℃/Hrの速度で1220℃まで昇温し、1220℃で10時間保持した。自然冷却後、この合成石英ガラス粉を取り出し、その中の黒色異物の数を調べたところ、目視的に確認できるものは42個であった。さらに、この粉末でベルヌイ法により12mmφ×50mmのインゴットを作製したところ、非常に多数の泡が発生した。

【0016】実施例4

比較例1と同様の方法で作製した、既に黒色異物を含んでいる合成石英ガラス粉末1kgを、石英製のフタ付き容器(200mm×200mm×150mm)に仕込み、電気炉内にセットした。この石英容器の中に酸素濃度100vol%のガスを1l/分で導入し200℃/Hrの速度で1300℃まで昇温し、1300℃で10時間保持した。自然冷却後、この合成石英ガラス粉を取り出し、その中の黒色異物の数を調べたところ、目視的に確認できるものは4個であった。さらに、この粉末でベルヌイ法により12mmφ×50mmのインゴットを作製したところ、ごく小さな泡が2個見られたが、全体として良好なインゴットが得られた。

【0017】

【表1】

表 1

	焼 成 条 件			黒色異物 の数 (個/kg)	インゴットの 発泡状態
	ガス中の酸素 濃度 (vol%)	温 度 (℃)	時 間 (Hr)		
実施例 1	100	1220	10	1	◎ 泡は皆無
実施例 2	50	1220	10	5	ごく小さな泡 ○ 4~5個
実施例 3	35	1220	10	30	ごく小さな泡 △ 15個。集合状 の泡 3~4個
比較例 1	21	1220	10	42	× 泡多数
実施例 4	100	1300	10	4	ごく小さな泡 ◎ 2個

【0018】

*原料として適した、合成石英ガラス粉を得ることができ

【発明の効果】本発明により、高純度石英ガラス製品の*る。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 一臣
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化成株式会社黒崎工場内

(72)発明者 宇都宮 明
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化成株式会社黒崎工場内
(72)発明者 下山 勝
北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化成株式会社黒崎工場内